

25.12.98

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

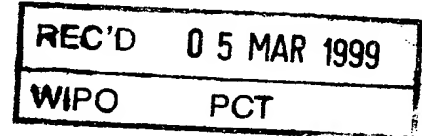
とく

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1998年 6月24日



出 願 番 号
Application Number:

平成10年特許願第193662号

出 願 人
Applicant (s):

日立金属株式会社

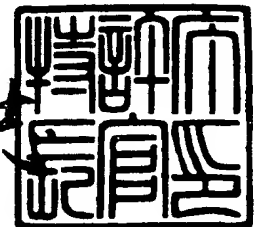
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 2月19日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

山 佐 建 志



出証番号 出証特平11-3002786

【書類名】 特許願

【整理番号】 JK98016

【提出日】 平成10年 6月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01F 1/10

【発明の名称】 フェライト磁石およびその製造方法

【請求項の数】 24

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県熊谷市三ヶ尻 5 2 0 0 番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

【氏名】 高見 崇

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県熊谷市三ヶ尻 5 2 0 0 番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

【氏名】 久保田 裕

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県熊谷市三ヶ尻 5 2 0 0 番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

【氏名】 緒方 安伸

【特許出願人】

【識別番号】 000005083

【氏名又は名称】 日立金属株式会社

【代表者】 枝 徹也

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成 9年特許願第358552号

【出願日】 平成 9年12月25日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010375

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	明細書	1
【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フェライト磁石およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 原子比率で $(A_{1-x}R_x)O \cdot n ((Fe_{1-y}M_y)_2O_3)$
 (ここで A は Sr、Ba のうちの少なくとも 1 種以上、R は Y を含む希土類元素
 のうちの少なくとも 1 種以上であるとともに La を必ず含む、M は Mn、Co、
 Ni のうちの少なくとも 1 種以上)、

$$0.01 \leq x \leq 0.4$$

$$(x/(2.6n)) \leq y \leq (x/(1.6n))$$

$$5 \leq n \leq 6$$

なる基本組成を有し、かつ実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有する
 ことを特徴とするフェライト磁石。

【請求項 2】 前記基本組成物に対して重量百分比率で 0.05~0.5% の
 SiO_2 および 0.35~0.85% の CaO を含有する請求項 1 に記載のフェラ
 イト磁石。

【請求項 3】 R 元素が前記マグネトプランバイト型結晶粒内よりも粒界に
 多く分布している請求項 1 または 2 に記載のフェライト磁石。

【請求項 4】 R 元素が粒界よりも前記マグネトプランバイト型結晶粒内
 に多く分布している請求項 1 または 2 に記載のフェライト磁石。

【請求項 5】 原子比率で $(A_{1-x}R_x)O \cdot n ((Fe_{1-y}M_y)_2O_3)$
 (ここで A は Sr、Ba のうちの少なくとも 1 種以上、R は Y を含む希土類元
 素のうちの少なくとも 1 種以上であるとともに Nd、Pr、Ce のうちの少なく
 とも 1 種以上を必ず含む、M は Mn、Co、Ni、Zn のうちの少なくとも 1 種
 以上)、

$$0.01 \leq x \leq 0.4$$

$$(x/(2.6n)) \leq y \leq (x/(1.6n))$$

$$5 \leq n \leq 6$$

なる基本組成を有し、かつ実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有する
 ことを特徴とするフェライト磁石。

【請求項6】 前記基本組成物に対して重量百分比率で0.05～0.5%の SiO_2 および0.35～0.85%の CaO を含有する請求項5に記載のフェライト磁石。

【請求項7】 R元素が前記マグネトプランバイト型結晶粒内よりも粒界に多く分布している請求項5または6に記載のフェライト磁石。

【請求項8】 R元素が粒界よりも前記マグネトプランバイト型結晶粒内に多く分布している請求項5または6に記載のフェライト磁石。

【請求項9】 原子比率で $(\text{A}_{1-x}\text{R}_x)\text{O} \cdot n ((\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y)_2\text{O}_3)$

(ここでAはSr、Baのうちの少なくとも1種以上、RはYを含む希土類元素のうちの少なくとも1種以上であるとともにLa、Nd、Pr、Ceのうちの少なくとも1種以上を必ず含む、MはMn、Co、Ni、Znのうちの少なくとも2種以上であるとともにCoを必ず含む)、

$$0.01 \leq x \leq 0.4$$

$$(x/(2.6n)) \leq y \leq (x/(1.6n))$$

$$5 \leq n \leq 6$$

なる基本組成を有し、かつ実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有することを特徴とするフェライト磁石。

【請求項10】 前記基本組成物に対して重量百分比率で0.05～0.5%の SiO_2 および0.35～0.85%の CaO を含有する請求項9に記載のフェライト磁石。

【請求項11】 R元素が前記マグネトプランバイト型結晶粒内よりも粒界に多く分布している請求項9または10に記載のフェライト磁石。

【請求項12】 R元素が粒界よりも前記マグネトプランバイト型結晶粒内に多く分布している請求項9または10に記載のフェライト磁石。

【請求項13】 平均粒径が0.4～0.9 μm であり、かつ原子比率で $(\text{A}_{1-x}\text{R}_x)\text{O} \cdot n ((\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y)_2\text{O}_3)$ (ここでAはSr、Baのうちの少なくとも1種以上、RはYを含む希土類元素のうちの少なくとも1種以上であるとともにLaを必ず含む、MはMn、Co、Niのうちの少なくとも1種以上)、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、 $(x/(2.6n)) \leq y \leq (x/(1.6n))$ 、 $5 \leq n \leq 6$ なる

基本組成を有する原料粉末を、順次乾燥あるいは濃縮、混練、磁場中成形、焼結することを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

【請求項 14】 仮焼段階で前記基本組成とした原料粉末を用いて平均粒径が $0.4 \sim 0.9 \mu\text{m}$ の範囲まで湿式微粉砕後、順次乾燥あるいは濃縮、混練、磁場中成形、焼結する請求項 13 に記載のフェライト磁石の製造方法。

【請求項 15】 湿式微粉砕段階で前記基本組成に調整した原料粉末を用いて平均粒径が $0.4 \sim 0.9 \mu\text{m}$ の範囲まで湿式微粉砕後、順次乾燥あるいは濃縮、混練、磁場中成形、焼結する請求項 13 に記載のフェライト磁石の製造方法。

【請求項 16】 粉砕時あるいは混練時に分散剤を固形分に対して重量百分比率で $0.2 \sim 2\%$ 添加する請求項 14 または 15 に記載のフェライト磁石の製造方法。

【請求項 17】 平均粒径が $0.4 \sim 0.9 \mu\text{m}$ であり、かつ原子比率で $(A_{1-x}R_x)O \cdot n ((Fe_{1-y}M_y)_2O_3)$ (ここで A は Sr、Ba のうちの少なくとも 1 種以上、R は Y を含む希土類元素のうちの少なくとも 1 種以上であるとともに Nd、Pr、Ce のうちの少なくとも 1 種以上を必ず含む、M は Mn、Co、Ni、Zn のうちの少なくとも 1 種以上)、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、 $(x/(2.6n)) \leq y \leq (x/(1.6n))$ 、 $5 \leq n \leq 6$ なる基本組成を有する原料粉末を、順次乾燥あるいは濃縮、混練、磁場中成形、焼結することを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

【請求項 18】 仮焼段階で前記基本組成とした原料粉末を用いて平均粒径が $0.4 \sim 0.9 \mu\text{m}$ の範囲まで湿式微粉砕後、順次乾燥あるいは濃縮、混練、磁場中成形、焼結する請求項 17 に記載のフェライト磁石の製造方法。

【請求項 19】 湿式微粉砕段階で前記基本組成に調整した原料粉末を用いて平均粒径が $0.4 \sim 0.9 \mu\text{m}$ の範囲まで湿式微粉砕後、順次乾燥あるいは濃縮、混練、磁場中成形、焼結する請求項 18 に記載のフェライト磁石の製造方法。

【請求項 20】 粉砕時あるいは混練時に分散剤を固形分に対して重量百分比率で $0.2 \sim 2\%$ 添加する請求項 18 または 19 に記載のフェライト磁石の製造方法。

【請求項 21】 平均粒径が $0.4 \sim 0.9 \mu\text{m}$ であり、かつ原子比率で $(A_{1-x}R_x)O \cdot n ((Fe_{1-y}M_y)_2O_3)$ (ここで A は Sr、Ba のうちの少なくとも 1 種以上、R は Y を含む希土類元素のうちの少なくとも 1 種以上であるとともに Nd、Pr、Ce のうちの少なくとも 1 種以上を必ず含む、M は Mn、Co、Ni、Zn のうちの少なくとも 1 種以上)、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、 $(x/(2.6n)) \leq y \leq (x/(1.6n))$ 、 $5 \leq n \leq 6$ なる基本組成を有する原料粉末を、順次乾燥あるいは濃縮、混練、磁場中成形、焼結することを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

$-xR_x)O \cdot n ((Fe_{1-y}M_y)_2O_3)$ (ここでAはSr、Baのうちの少なくとも1種以上、RはYを含む希土類元素のうちの少なくとも1種以上であるとともにLa、Nd、Pr、Ceのうちの少なくとも1種以上を必ず含む、MはMn、Co、Ni、Znのうちの少なくとも2種以上であるとともにCoを必ず含む)、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、 $(x/(2.6n)) \leq y \leq (x/(1.6n))$ 、 $5 \leq n \leq 6$

なる基本組成を有する原料粉末を、順次乾燥あるいは濃縮、混練、磁場中成形、焼結することを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

【請求項22】 仮焼段階で前記基本組成とした原料粉末を用いて平均粒径が $0.4 \sim 0.9 \mu m$ の範囲まで湿式微粉碎後、順次乾燥あるいは濃縮、混練、磁場中成形、焼結する請求項21に記載のフェライト磁石の製造方法。

【請求項23】 湿式微粉碎段階で前記基本組成に調整した原料粉末を用いて平均粒径が $0.4 \sim 0.9 \mu m$ の範囲まで湿式微粉碎後、順次乾燥あるいは濃縮、混練、磁場中成形、焼結する請求項21に記載のフェライト磁石の製造方法。

【請求項24】 粉碎時あるいは混練時に分散剤を固形分に対して重量百分比率で $0.2 \sim 2\%$ 添加する請求項22または23に記載のフェライト磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は広範囲な磁石応用品分野（例えば自動車あるいは電気機器用の回転機、複写機用のマグネットロール等）において極めて有用であり、従来に比して高い残留磁束密度（ B_r ）または高い残留磁束密度（ B_r ）と保磁力（ iH_c ）とを有した実質的にマグネトプランバイト型結晶構造の新しい高性能フェライト磁石およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

フェライト磁石は、例えばモーター、発電器等の回転機を含む種々の用途に使用されている。最近は特に自動車用回転機分野では小型・軽量化を目的とし、電気機器用回転機分野では高効率化を目的としてより高い磁気特性を有するフェラ

イト磁石が求められている。

従来SrフェライトあるいはBaフェライトの高性能焼結磁石は以下のように製造されていた。すなわち、酸化鉄とSrまたはBaの炭酸塩を混合後、仮焼処理によりフェライト化反応を終了させる。仮焼されたクリンカーを粗粉碎する。粗粉碎された仮焼粉を、焼結挙動の制御を目的として SiO_2 、 SrCO_3 および CaCO_3 、さらには iHc の制御を目的として Al_2O_3 あるいは Cr_2O_3 等の添加物とともに粉末の平均粒径値が $0.7 \sim 1.2 \mu\text{m}$ になるまで微粉碎する。微粉碎されたスラリーを磁場中で配向させながら湿式成形し成形体とする。成形体を焼成し、その後製品形状に加工し製品とする。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

このような製造方法を前提とした場合、フェライト磁石の高性能化の方法は以下の5つに大きく分類されると考えられる。

第1の方法は微粒化である。焼成体における結晶粒の大きさが、M（マグネトプランバイト）型Srフェライト磁石の臨界単磁区粒子径である約 $0.9 \mu\text{m}$ に近いほど iHc は最大となるため、焼成時の結晶粒成長を見込んで、微粉碎平均粒径値を例えば $0.7 \mu\text{m}$ 以下に微粒化すればよい。しかしながら本方法では、微粒化するほど湿式成形時の脱水特性が悪くなり、生産効率が落ちるという問題を有する。

第2の方法は焼成体の結晶粒の大きさをできるだけ均一にすることである。理想的には結晶粒の大きさを極力均一にしてその値を上記の臨界単磁区粒子径値（約 $0.9 \mu\text{m}$ ）とすればよい。この値より大きな結晶粒も小さな結晶粒も iHc の低下につながるからである。この方式による具体的な高性能化の手段は微粉碎粉の粒径分布を改善することにあるが、工業的生産を前提とした場合にはボールミルやアトライターなどの既存の粉碎機を用いざるを得ず、その改善程度には自ずから限界がある。また近年、化学的沈殿法により均一な粒子径を有するフェライト微粒子を作製する試みが公表されているが、工業的大量生産に適合する方式とはいえない。

第3の方法は磁氣的異方性を左右する結晶配向度を向上させることである。本

方法における具体的手段としては、表面活性剤を微粉碎スラリーに添加してスラリー中のフェライト粒子の分散性を向上したり、配向時の磁場強度を強くすること等が挙げられる。

第4の方法は焼成体の密度を向上させることである。Srフェライト焼成体の理論密度は 5.15 g/cc である。現在市場に供されているSrフェライト磁石の密度は概ね $4.9 \sim 5.0 \text{ g/cc}$ の範囲にあり、この値は対理論密度比で $95 \sim 97\%$ に相当する。高密度化させればBrの向上が期待されるが、上記の密度範囲を越えてさらに高密度化するには、HIP等の特殊な高密度化手段が必要である。しかしながらこのような特殊なプロセスの導入は製造原価の増加に結びつき、廉価磁石としてのフェライト磁石の特長を失わしめる可能性がある。

第5の方法はフェライト磁石を構成する主組成物であるフェライト化合物自体の飽和磁化 σ_s あるいは結晶磁気異方性定数を向上させることである。飽和磁化 σ_s の向上は直接的にBrの向上へ結びつく可能性を有している。また結晶磁気異方性定数の向上は保磁力Hcの向上へ結びつく可能性を有している。従来において生産されているフェライト化合物はM(マグネトプランバイト)型の結晶構造を有している。このM型より大きな飽和磁化を有するW型フェライトの検討も鋭意行われているものの、雰囲気制御の困難さのため量産化が実現されるには至っていない。

このような状況の中で、上記第1～第4の方法によりフェライト磁石の高性能化が図られているのが現状である。

しかしながら、 $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ で表される化合物を主組成物とし上記第1～第4の方法でこれ以上の格段の高性能化を図ることは下記の理由により困難になっている。即ち第1の理由は上記第1～第4の方法が生産性を阻害する条件を有していたり、量産工程を考慮した場合の実現が困難な内容を含んでいるためである。第2の理由は磁気特性、特にBrが既に理論値に近いレベルに達しているためである。

従って、本発明の課題は上記第5の方法により格段に優れた磁気特性を有する新しいフェライト磁石とその製造方法を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

上記課題を達成するために、本発明者らは $AO \cdot nFe_2O_3$ (ここで A は Sr、Ba のうちの 1 種以上) で表すことができる組成物に別種の金属化合物 (金属酸化物等) を添加することにより、上記組成物の A および Fe 元素の一部を別種元素で置換する方法を見出した。

マグネトプランバイト型フェライト磁石の磁性は Fe イオンの磁気モーメントが担っており、この磁気モーメントが Fe イオンサイトにより部分的に反平行方向に配列したフェリ磁性体の磁気構造を有している。この磁気構造において飽和磁化を向上させるためには 2 つの方法がある。第 1 の方法は反平行方向に向いた磁気モーメントに対応するサイトの Fe イオンを、Fe イオンより小さな磁気モーメントを有するかあるいは非磁性の別種の元素で置換することである。第 2 の方法は平行方向に向いた磁気モーメントに対応するサイトの Fe イオンを、Fe イオンより大きな磁気モーメントを有する別種の元素で置換することである。

また上記の磁気構造において結晶磁気異方性定数を増加させるための方法は、Fe イオンをより結晶格子との相互作用が強い別種の元素で置換することである。具体的には軌道角運動量に由来する磁気モーメントが残存しているかあるいは大きい元素で置換することである。

本発明者らは以上を念頭におき、種々の金属化合物 (金属酸化物等) を添加することにより、Fe イオンを種々の元素で置換することを目的とした膨大な検討を詳細に行った結果、Mn、Co、Ni および Zn が磁気特性を顕著に改善する元素であることを見出した。しかしながら単純に上記元素を加えただけでは十分な効果は得られない。なぜならば、Fe イオンを別種の元素で置換しようとすると、イオン価数のバランスがくずれ異相が発生してしまうためである。この現象を回避するために、電荷補償を目的に Sr および / または Ba サイトを別種の元素で置換すればよく、その目的のためには La、Nd、Pr、Ce のうちの少なくとも 1 種以上が有効であることを見出し本発明をなしたものである。

【0005】

即ち本発明は、原子比率で $(A_{1-x}R_x)O \cdot n((Fe_{1-y}M_y)_2O_3)$ (ここで A は Sr、Ba のうちの少なくとも 1 種以上、R は Y を含む希土類元素

のうちの少なくとも1種以上であるとともにLaを必ず含む、MはMn、Co、Niのうちの少なくとも1種以上)、

$$0.01 \leq x \leq 0.4$$

$$(x/(2.6n)) \leq y \leq (x/(1.6n))$$

$$5 \leq n \leq 6$$

なる基本組成を有し、かつ実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有したフェライト磁石である。

【0006】

また本発明は、原子比率で $(A_{1-x}R_x)O \cdot n ((Fe_{1-y}M_y)_2O_3)$ (ここでAはSr、Baのうちの少なくとも1種以上、RはYを含む希土類元素のうちの少なくとも1種以上であるとともにNd、Pr、Ceのうちの少なくとも1種以上を必ず含む、MはMn、Co、Ni、Znのうちの少なくとも1種以上)、

$$0.01 \leq x \leq 0.4$$

$$(x/(2.6n)) \leq y \leq (x/(1.6n))$$

$$5 \leq n \leq 6$$

なる基本組成を有し、かつ実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有したフェライト磁石である。

【0007】

また本発明は、原子比率で $(A_{1-x}R_x)O \cdot n ((Fe_{1-y}M_y)_2O_3)$ (ここでAはSr、Baのうちの少なくとも1種以上、RはYを含む希土類元素のうちの少なくとも1種以上であるとともにLa、Nd、Pr、Ceのうちの少なくとも1種以上を必ず含む、MはMn、Co、Ni、Znのうちの少なくとも2種以上であるとともにCoを必ず含む)、

$$0.01 \leq x \leq 0.4$$

$$(x/(2.6n)) \leq y \leq (x/(1.6n))$$

$$5 \leq n \leq 6$$

なる基本組成を有し、かつ実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有したフェライト磁石である。

【0008】

上記本発明のフェライト磁石は、重量百分比率で0.05～0.5%の SiO_2 および0.35～0.85%の CaO を含有することが従来に比べて高い B_r または従来に比べて高い B_r と iH_c とを具備するために好ましい。

また、仮焼段階で前記基本組成物に組成調整して形成された本発明のフェライト磁石は、Rおよび/またはM元素が粒界よりも前記マグネトプランバイト型結晶粒内に多く分布したミクロ組織を示すことが多い。また、微粉碎段階で前記基本組成物に組成調整して形成された本発明のフェライト磁石は、Rおよび/またはM元素が前記マグネトプランバイト型結晶粒内よりも粒界に多く分布したミクロ組織を示すことが多い。

【0009】

また、本発明は、平均粒径が $0.4 \sim 0.9 \mu\text{m}$ であり、かつ原子比率で $(A_{1-x}R_x)\text{O} \cdot n ((\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y)_2\text{O}_3)$ (ここでAはSr、Baのうちの少なくとも1種以上、RはYを含む希土類元素のうちの少なくとも1種以上であるとともにLaを必ず含む、MはMn、Co、Niのうちの少なくとも1種以上)、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、 $(x/(2.6n)) \leq y \leq (x/(1.6n))$ 、 $5 \leq n \leq 6$ なる基本組成を有する原料粉末を、順次乾燥あるいは濃縮、混練、磁場中成形、焼結するフェライト磁石の製造方法である。

【0010】

また、本発明は、平均粒径が $0.4 \sim 0.9 \mu\text{m}$ であり、かつ原子比率で $(A_{1-x}R_x)\text{O} \cdot n ((\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y)_2\text{O}_3)$ (ここでAはSr、Baのうちの少なくとも1種以上、RはYを含む希土類元素のうちの少なくとも1種以上であるとともにNd、Pr、Ceのうちの少なくとも1種以上を必ず含む、MはMn、Co、Ni、Znのうちの少なくとも1種以上)、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、 $(x/(2.6n)) \leq y \leq (x/(1.6n))$ 、 $5 \leq n \leq 6$ なる基本組成を有する原料粉末を、順次乾燥あるいは濃縮、混練、磁場中成形、焼結するフェライト磁石の製造方法である。

【0011】

また、本発明は、平均粒径が $0.4 \sim 0.9 \mu\text{m}$ であり、かつ原子比率で $(A_{1-x}$

$R_x)O \cdot n ((Fe_{1-y}M_y)_2O_3)$ (ここでAはSr、Baのうちの少なくとも1種以上、RはYを含む希土類元素のうちの少なくとも1種以上であるとともにLa、Nd、Pr、Ceのうちの少なくとも1種以上を必ず含む、MはMn、Co、Ni、Znのうちの少なくとも2種以上であるとともにCoを必ず含む)、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、 $(x/(2.6n)) \leq y \leq (x/(1.6n))$ 、 $5 \leq n \leq 6$ なる基本組成を有する原料粉末を、順次乾燥あるいは濃縮、混練、磁場中成形、焼結するフェライト磁石の製造方法である。

【0012】

上記本発明の製造方法において、仮焼段階で前記基本組成とした原料粉末を用いて平均粒径が $0.4 \sim 0.9 \mu m$ の範囲まで湿式微粉碎後、順次乾燥あるいは濃縮、混練、磁場中成形、焼結することにより本発明の高性能フェライト磁石を製造することができる。

また、湿式微粉碎段階で前記基本組成に調整した原料粉末を用いて平均粒径が $0.4 \sim 0.9 \mu m$ の範囲まで湿式微粉碎後、順次乾燥あるいは濃縮、混練、磁場中成形、焼結することにより本発明の高性能フェライト磁石を製造することができる。

また、粉碎時あるいは混練時に分散剤を固形分に対して重量百分比率で $0.2 \sim 2\%$ 添加することが従来に比べて高いBrまたは高いBrとiHcとを具備するために好ましい。

【0013】

本発明のフェライト磁石において、R中に占めるLaの比率は、好ましくは50原子%以上、より好ましくは70原子%以上、特に好ましくは99原子%以上であり、飽和磁化向上のためには不可避不純物以外は $R = La$ の場合が理想である。

また、本発明のフェライト磁石において、R中に占めるNd、Pr、Ceのうちの1種または2種以上の合計の比率を、好ましくは50原子%以上、より好ましくは70原子%以上、特に好ましくは99原子%以上とすることがよく、飽和磁化向上のために不可避不純物以外はRがNd、Pr、Ceのうちの1種または2種以上だけからなることが理想である。

また、本発明のフェライト磁石において、R中に占めるLa、Nd、Pr、Ceのうちの1種または2種以上の合計の比率を、好ましくは50原子%以上、より好ましくは70原子%以上、特に好ましくは99原子%以上とすることがよく、飽和磁化向上のために不可避不純物以外はRがLa、Nd、Pr、Ceのうちの1種または2種以上だけからなることが理想である。

よって、本発明に用いるR元素供給原料として、La、Nd、Pr、Ceのうちの1種または2種以上を50原子%以上含む安価なミッシュメタル（混合希土類金属）等を用いることが有利である。

MとしてMn、Co、Ni、Znのいずれでも本発明のフェライト磁石を構成できるが、より高い保磁力を得るためにCoが特に好ましい。磁気特性として保磁力をより重視する場合はMに占めるCo含有比率を、好ましくは50原子%以上、より好ましくは70原子%以上とするのがよい。また、Brをより重視する場合にはMに占めるZnあるいはMn、Niの含有比率を増加させればよいが、この場合でもMに占めるCo含有比率を、10原子%以上とするのがよく、より好ましくは10原子%以上50原子%未満、特に好ましくは10原子%以上30原子%未満である。

次に、本発明のフェライト磁石において、良好な磁気特性を得るためには、n値（モル比）は5以上、6以下でなければならない。n値が6を越える場合にはマグネトプランバイト相以外の異相（例えば $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ）が生成し、磁気特性が低下してしまう。またn値が5未満の場合には十分に良好なBrが得られない。

またx値は0.05以上、0.4以下とする。x値が0.05未満であれば本発明に関わる有意の効果が認められず、0.4を越えれば逆に磁気特性が低下する。

y値とx値の間には、電荷補償の目的を実現するために $y = x / (2.0n)$ の関係が成り立つ必要があるが、y値が $x / (1.6n)$ 以上、 $x / (2.6n)$ 以下であれば本発明の効果を実質的に損なうことは無い。本発明ではy値が $x / (2.0n)$ からずれた場合、 Fe^{2+} を含む場合があるが、本発明に何ら支障はない。更に、y値が上記特定範囲からずれた場合、あるいはRとM元素の添加量が $y = x / (2.0n)$ を満足する場合であってもRおよび/またはM元素の一部

が粒界近傍に偏在する場合があるが、本発明に何ら支障はない。

【0014】

以上の基本組成物は以下に示すフェライト磁石の標準製造工程の仮焼段階で、実質的に形成しておくことができる。

混合→仮焼→粉砕→成形→焼結

即ち、RおよびM元素は上記工程の混合段階で加えた方が仮焼と焼結の2回の高温加熱過程を経ることになり、固体内拡散が進行してより均一な組成物が得られる。しかしながら上記標準製造工程の粉砕段階で、RおよびM元素の化合物（酸化物等）を添加することにより、本発明の基本組成物にすることによっても、本発明の効果を実質的に損なうことはない。

高性能のフェライト焼結体を得るために、焼結現象を制御する元素としてSiO₂およびCaO(CaCO₃)を粉砕段階で添加することが望ましい。

SiO₂は焼結時の結晶粒成長を抑制する添加物であり、添加量は重量百分比率で0.05～0.5%が適切である。0.05%未満では焼結時に結晶粒成長が過度に進行し、保磁力が低下する。0.5%を越えると結晶粒成長が過度に抑制され、結晶粒成長とともに進行する配向度の改善が不十分であり、Brが低下する。

一方CaOは結晶粒成長を促進する元素であり、添加量は重量百分比率で0.35～0.85%が適切である。0.85%を越えると焼結時に結晶粒成長が過度に進行し、保磁力が低下する。0.35%未満では結晶粒成長が過度に抑制され、結晶粒成長とともに進行する配向度の改善が不十分であり、Brが低下する。

【0015】

上記の組成物から更に高性能のフェライト焼結体を得るためには、上記の標準製造工程の代わりに以下に示す方法により製造することが望ましい。即ち、上記組成物を平均粒径値が0.4～0.9 μmの範囲まで湿式にて粉砕し、その後濃縮あるいは乾燥、解砕した後、混練後、湿式成形して焼結するという技術的手段を採用することが望ましい。

平均粒径で0.4 μm未満まで粉砕すると、焼結時に異常な結晶粒成長が生じ保磁力が低下するとともに、湿式成形時の脱水特性が悪化する。0.9 μmを越

える場合には、焼結体組織において粗大な結晶粒の存在比率が増加する。

高い磁気特性を有するフェライト磁石を得るためには、組成が適当に制御されたフェライト粉末を準備することに加えて、このフェライト粉末がスラリー中で凝集しないことが重要である。そこで本発明者らはフェライト粉末の各粒子がスラリー中で独立して存在し得る状態を作り出すべく種々検討した結果、フェライト粉末を含むスラリーを粉碎後乾燥あるいは濃縮した後、高濃度のスラリー状態にして、分散剤を添加して混練することにより剪断力が加えられ、凝集が解かれ、配向性が向上し、磁気特性が向上することを見い出した。また混練時に分散剤を添加することにより、分散剤の吸着による表面改質で良好な分散状態となり更に磁力が向上することを見い出したのである。

分散剤としては、界面活性剤、高級脂肪酸、高級脂肪酸石鹼、高級脂肪酸エステル等が知られているが、アニオン系界面活性剤の一種であるポリカルボン酸系分散剤を使用することによりフェライト粒子の分散性が向上し、フェライト粒子の凝集を有効に防止できることがわかった。ポリカルボン酸系分散剤にも種々あるが、フェライト粒子の分散性向上に特に有効なものはポリカルボン酸アンモニウム塩である。

分散剤の添加量は固形分に対し、重量百分比率で0.2%以上であれば有効であるが、2%を越えれば逆に残留磁束密度が低下する。

なお、上記混練時において本発明のフェライト磁石の基本組成物となるように組成調整してもよい。

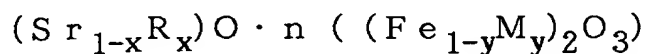
【0016】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の詳細を実施例により説明する。

(実施例1～6、参考例1～7)

SrCO_3 、 Fe_2O_3 、R元素の酸化物およびM元素の酸化物を下記の化学式において、原子比率で $n=6.0$ 、 $x=2ny$ 、 $x=0.15$ になるよう配合し、湿式にて混合した後、 1200°C で2時間、大気中で仮焼した。



R元素としては、Srイオンと類似のイオン半径を有することを基準として、

La、Pr、Nd、Ce、Sm、Eu、Gdを選択した。またM元素としては、Feイオンと類似のイオン半径を有することを基準として、Ti、V、Mn、Co、Ni、Cu、Znを選択した。また比較例として、上記化学式において $n=6.0$ 、 $x=y=0$ なる組成物を同様な方法で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉碎粉とした。試料振動型磁力計により得られた粗粉碎粉の磁気特性を評価した。この際の測定条件は最大磁場強度が12kOeであり、 $\sigma-1/H^2$ プロットにより本測定条件による飽和磁化 σ_s を求めた。また H_c を求めた。更にX線回折により生成した相の同定を行った結果、表1に示すように、M元素にCuを含まない場合はいずれもM相（マグネトプランバイト相）のX線回折ピークのみが認められた。表1より、R元素ではLa、M元素ではMn、Co、Ni、Znのうちの1種または2種をそれぞれ置換元素として選択した場合に、比較例に比して高い σ_s または高い σ_s と H_c とを有しており、焼結してバルクの磁石とした場合に比較例に比して高性能の磁石材料となりうるポテンシャルを有していることがわかる。特にM元素をMn+Co、Ni+Co、Zn+CoのようにCoとともに複合置換した場合に、より高性能の磁石材料となりうるポテンシャルを有していることがわかる。更に、(La)と(Mn+Ni)、(La)と(Mn+Co+Ni)、(La)と(Mn+Co+Zn)、(La)と(Co+Ni+Zn)、(La)と(Mn+Ni+Zn)、(La)と(Mn+Co+Ni+Zn)のいずれかの組み合わせとした以外は後述の実施例と同様の製造条件でもって本発明のフェライト磁石を構成できることは勿論である。これらにおいても従来に比べて高いBrと iH_c とを具備するためにM元素におけるCoの含有比率を10原子%以上とすることが望ましい。

次に、表2に示すように、R元素としてPr、Nd、Ceのうちの少なくとも1種以上を選択するとともに、M元素としてMn、Co、Ni、Znのうちの少なくとも1種以上を選択して、その選択したR元素とM元素との各組み合わせのR、M組成とした以外は後述の実施例と同様の製造条件でもって本発明のフェライト磁石を形成することができる。ここで、表2において、例えばR元素としてPrを選択した場合、M元素としてMn、Co、・・・、(Mn+Co+Ni+Zn)の合計15通りのいずれかを選択できることを示す。更に、例えばR=（

P r + N d + C e) の場合にも M 元素として前記と同様に合計 15 通りのいずれかを選択することができる。

【0017】

【表 1】

N o	R 元素	M 元素	σ S (emu/g)	H c (kOe)	生成相
参考例 1	L a	100 原子% T i	64.6	3.1	M 相
参考例 2		50 原子% T i + 50 原子% C o	62.1	0.8	M 相
参考例 3		100 原子% V	59.0	6.4	M 相
参考例 4		50 原子% V + 50 原子% C o	59.1	6.4	M 相
実施例 1		100 原子% M n	67.1	3.7	M 相
実施例 2		50 原子% M n + 50 原子% C o	66.8	3.9	M 相
実施例 3		100 原子% C o	66.0	4.5	M 相
実施例 4		100 原子% N i	66.1	2.9	M 相
実施例 5		50 原子% N i + 50 原子% C o	65.9	3.5	M 相
参考例 5		100 原子% C u	65.8	0.3	M 相 + 異相
参考例 6		50 原子% C u + 50 原子% C o	65.1	1.2	M 相 + 異相
参考例 7		100 原子% Z n	68.9	3.1	M 相
実施例 6		50 原子% Z n + 50 原子% C o	67.8	3.6	M 相
比較例	なし	なし	65.4	3.1	M 相

【0018】

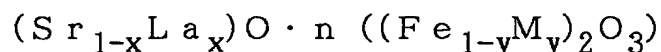
【表2】

R 元素	M 元素
P r	M n C o
N d	N i Z n
C e	M n + C o M n + N i
P r + N d	M n + Z n C o + N i
P r + C e	C o + Z n N i + Z n
N d + C e	M n + C o + N i M n + C o + Z n
P r + N d + C e	M n + N i + Z n C o + N i + Z n M n + C o + N i + Z n

【0019】

(実施例 7～9、参考例 8)

R 元素として L a を選択するとともに、M 元素として M n (実施例 7)、C o (実施例 8)、N i (実施例 9)、Z n (参考例 8) をそれぞれ選択し、S r C O₃、F e₂O₃、L a₂O₃ および M 元素の酸化物を下記に示す化学式において、原子比率で $n = 5.85$ 、 $x = 2ny$ 、 $x = 0.117$ になるよう配合し、湿式にて混合した後、1200℃で2時間、大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉碎粉とした。



その後、アトライターにより湿式粉碎を行い、平均粒径が $0.7 \mu m$ の微粉碎粉を含むスラリーを得た。焼結助剤として、S i O₂ と C a C O₃ を粉碎粉に対する重量比でそれぞれ 0.45%、0.80% (C a O 換算で 0.45%) 粉碎初期に添加した。このスラリーを 10 k O e の磁場中で湿式成形を行い、成形体とした

り磁気特性を評価した。結果を図2に示す。

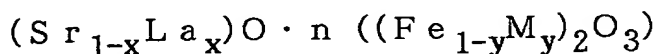
図2より、R元素としてLa、M元素としてCoとZnとを複合添加した場合にも高い磁気特性が得られるとともに、より高い iH_c を求める場合はCo含有量を多くし（好ましくは $Z \leq 0.3$ ）、より高いBrを求める場合はZn含有量を多くすればよい（好ましくは $0.3 < Z \leq 0.9$ ）ことがわかる。

なお、Co含有量がCoとZnとからなるM元素の総量に対して10原子%以上であることが高いBrとともに高い iH_c の要求される各種の回転機、アクチュエータ等に非常に有用である。Co含有量が10原子%未満では iH_c が著しく減少する。

【0021】

（実施例11）

R元素としてLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Ybのいずれかを、M元素としてCoをそれぞれ選択し、 $SrCO_3$ 、 Fe_2O_3 、 Co_3O_4 およびR元素の酸化物を下記に示す化学式において、原子比率で $n=5.85$ 、 $x=2ny$ 、 $x=0.15$ になるよう配合し、湿式にて混合した後、 $1250^\circ C$ で2時間、大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉碎粉とした。



その後、アトライターにより湿式粉碎を行い、平均粒径が $0.8 \mu m$ の微粉碎粉を含むスラリーを得た。焼結助剤として、 SiO_2 と $CaCO_3$ を粉碎粉に対する重量比でそれぞれ0.40%、0.80%（CaO換算で0.45%）粉碎初期に添加した。このスラリーを10kOeの磁場中で湿式成形を行い、成形体とした。この成形体を $1180 \sim 1230^\circ C$ の温度範囲で2時間焼結し、焼結体とした。この焼結体を約 $10 \times 10 \times 20 mm$ の形状に加工し、B-Hトレーサーにより磁気特性を評価した。結果を図3に示す。

図3より、R元素がLa、Ce、Pr、NdのいずれかでかつM元素がCoの場合に、従来に比べて高い磁気特性が得られることがわかる。

更に、例えばLaに代えてLa+PrあるいはLa+NdというようなR元素を複合置換した以外は上記実施例11と同様にして本発明のフェライト磁石を構成

できることは勿論である。有効なR元素とM元素（Co）との組み合わせの具体例を表3に示す。

【0022】

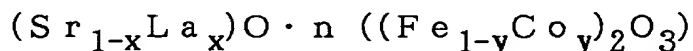
【表3】

R元素	M元素
La+Pr	Co
La+Nd	
La+Ce	
La+Pr+Nd	
La+Pr+Ce	
La+Nd+Ce	
La+Pr+Nd+Ce	

【0023】

（実施例12）

A元素としてSr、R元素としてLa、M元素としてCoをそれぞれ選択し、 SrCO_3 、 Fe_2O_3 、 La_2O_3 および Co_3O_4 を下記に示す化学式において、原子比率で $n=6.0$ 、 $x=2ny$ 、 $x=0\sim 0.6$ になるよう配合し、湿式にて混合した後、 1200°C で2時間、大気中で仮焼した。



その後実施例1に示したのと同様な方法により粗粉碎粉を作製し、磁気特性を評価した。その結果を図4に示す。図4より La_2O_3 および Co_3O_4 を同時に加えることにより、保磁力が顕著に向上することが明確にわかる。また飽和磁化はほぼその値を維持あるいは顕著な減少を示さないことがわかる。また添加量x値が0.05以上でその効果が顕著となり、0.5を越えると効果が減じることがわかる。従って粗粉碎粉の磁気特性から判断する限り、x値に関しては0.01以上、0.5以下が望ましく、更に望ましくは0.07以上、0.4以下である。またn値が5.0～6.0の範囲では有意に差異は認められず、同様な効果が得られることを確認した。

更に、表4に示すR元素のいずれかとM元素のいずれかとの組み合わせ（例え

ば、R元素としてLaに代えてLa+Prを、M元素としてCo+Znを選択した場合等)とした以外は上記実施例12と同様にしてxに対する σ_s 、Hcを評価した結果、いずれの場合においても図1とほぼ同様な傾向が認められた。ただし、M元素に占めるCo比率はいずれも10原子%以上である。

【0024】

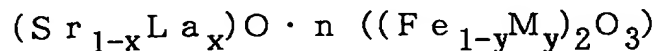
【表4】

R元素	M元素
La+Pr	Co+Zn
La+Nd	Co+Mn
La+Ce	Co+Ni
La+Pr+Nd	Co+Mn+Zn
La+Pr+Ce	Co+Mn+Ni
La+Nd+Ce	Co+Zn+Ni
Pr+Nd+Ce	Co+Zn+Mn+Ni
La+Pr+Nd+Ce	

【0025】

(実施例13)

R元素としてLa、M元素としてCoをそれぞれ選択し、 SrCO_3 、 Fe_2O_3 、 La_2O_3 、 Co_3O_4 を下記に示す化学式において、原子比率で $n=5.85$ 、 $x=2ny$ 、 $x=0\sim 0.5$ になるよう配合し、湿式にて混合した後、 1200°C で2時間、大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉碎粉とした。



その後、アトライターにより湿式粉碎を行い、平均粒径が $0.8\mu\text{m}$ の微粉碎粉を含むスラリーを得た。焼結助剤として、 SiO_2 と CaCO_3 を粉碎粉に対する重量比でそれぞれ0.40%、0.80%(CaO換算で0.45%)粉碎初期に添加した。このスラリーを10kOeの磁場中で湿式成形を行い、成形体とした。この成形体を $1180\sim 1230^\circ\text{C}$ の温度範囲で2時間焼結し、焼結体とした。この焼結体を約 $10\times 10\times 20\text{mm}$ の形状に加工し、B-Hトレーサーによ

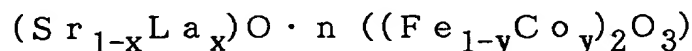
り磁気特性を評価した。結果を図5に示す。

図5より、 x 値が0を超えて0.4以下の範囲で良好な磁気特性が得られることがわかる。0.4を超えれば逆に磁気特性が低下することがわかる。

【0026】

(実施例14)

電荷補償と関連して、R元素とM元素の添加量比の許容範囲を求める検討を行った。A元素としてSr、R元素としてLa、M元素としてCoをそれぞれ選択し、 SrCO_3 、 Fe_2O_3 、 La_2O_3 および Co_3O_4 を下記に示す化学式において、原子比率で $n=6.0$ 、 $y=0.77\sim 2.08\times 10^{-2}$ 、 $x=0.15$ になるよう配合し、湿式にて混合した後、 1200°C で2時間、大気中で仮焼した。



その後上記実施例に示したのと同様な方法により粗粉碎粉を作製し、その磁気特性を評価した。

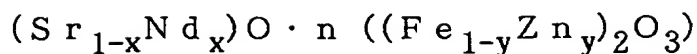
その結果、電荷バランスが完全に満たされた条件、即ち $x=2ny$ が成り立つ添加量比のみならず、 x/ny 値が1.6から2.6の範囲にあれば、磁気特性の実質的な劣化は認められず、本発明の効果が維持されることがわかる。一方、 x/ny 値が2.6を越えた場合あるいは1.6未満の場合には磁気特性の顕著な減少が認められた。また、上記粗粉碎粉を用いた以外は上記実施例と同様にして磁石化した結果、 x/ny 値が2以上2.6以下の範囲においてB-Hカーブの角型性が顕著に改善される効果が認められた。従って、 x/ny 値の望ましい範囲は1.6以上、2.6以下である。これを y について整理すると、 y 値の望ましい範囲は下記の式で示される。

$$(x/(2.6n)) \leq y \leq (x/(1.6n))$$

【0027】

(実施例15)

A元素としてSr、R元素としてNd、M元素としてZnをそれぞれ選択し、 SrCO_3 、 Fe_2O_3 、 Nd_2O_3 および ZnO を下記に示す化学式において、 $n=5.85$ 、 $x=2ny$ 、 $x=0.117$ になるよう配合し、湿式にて混合した後、 1200°C で2時間、大気中で仮焼した。



仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉碎粉とした。その後、アトライターにより湿式粉碎を行い、平均粒径値が $0.7\mu\text{m}$ の微粉碎粉を含むスラリーを得た。磁気特性におよぼす焼結助剤の効果を調査するため、 SiO_2 と CaCO_3 を粉碎粉に対する重量比でそれぞれ $0\sim0.60\%$ 、 0.80% (CaO 換算で 0.45%)粉碎初期に添加した。このスラリーを 10kOe の磁場中で湿式成形を行い、成形体とした。この成形体を $1180\sim1230^\circ\text{C}$ の温度範囲で2時間焼結し、焼結体とした。この焼結体を約 $10\times10\times20\text{mm}$ の形状に加工し、B-Hトレーサーにより磁気特性を評価した。結果を図6に示す。なお SiO_2 が 0% の場合は iHc 値が極端に低くプロットしていない。

図6から SiO_2 添加量の増加に伴い保磁力 iHc 値が増加し、 0.45% 添加時に良好な iHc が得られることがわかる。一方 SiO_2 添加量を更に増加し、 0.60% とした場合には、 iHc の焼結温度に対する依存性が不安定となる。これは SiO_2 の結晶粒成長抑制効果が過剰となり、焼結時に適正な結晶粒成長が進まなかったためと考えられる。従って、 SiO_2 添加量は重量百分比率で 0.40% 以上、 0.50% 以下が望ましいことがわかる。

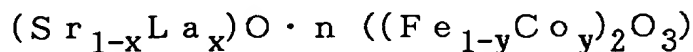
以上は $n=5.85$ の場合の結果であるが、望ましい SiO_2 添加量範囲には n 値依存性がある。そこで $n=5.95$ で同様な検討を行った結果、この場合は重量百分比率で 0.05% 以上、 0.50% 以下の SiO_2 添加量が望ましいことがわかった。

SiO_2 添加量を重量百分比率で 0.45% と固定して、磁気特性の CaO 添加量依存性を検討した結果、上記とほぼ同様な結果が得られ、これより CaO の望ましい添加量範囲は重量百分比率で $0.35\sim0.85\%$ であることがわかった。

次に、R元素としてNdに代えてLa、M元素としてZnに代えてCoを選択した以外は上記実施例15と同様にして作製した焼結体の磁気特性におよぼす SiO_2 と CaO の複合添加量の影響を調査した結果、重量百分比率で SiO_2 添加量は 0.05% 以上、 0.50% 以下であるとともに CaO 添加量は $0.35\sim0.85\%$ が望ましいことがわかった。

(実施例16)

R元素としてLa、M元素としてCoを選択し、 SrCO_3 、 Fe_2O_3 、 La_2O_3 および Co_3O_4 を下記に示す化学式において、 $n=5.85$ 、 $x=2ny$ 、 $x=0.15$ になるよう配合し、湿式にて混合した後、 1200°C で2時間、大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉碎粉とした。



その後、アトライターにより湿式粉碎を行い、平均粒径が $0.73\mu\text{m}$ の微粉碎粉を含むスラリーを得た。また、サンドミルを用いて平均粒径が $0.43\mu\text{m}$ の微粉碎粉を含むスラリーを作製した。この際、焼結助剤として、 SiO_2 と CaCO_3 を粉碎粉に対する重量比でそれぞれ 0.45% 、 0.80% (CaO換算で 0.45%)粉碎初期に添加した。 $0.73\mu\text{m}$ の微粉碎粉を含むスラリーはそのまま 10kOe の磁場中で湿式成形を行い、成形体とした。一方、 $0.43\mu\text{m}$ の微粉碎粉を含むスラリーは、乾燥した後、混練処理を行った。混練はニーダーを用い、固形分濃度が 85% になるよう水を加えて行った。この際、分散性向上を目的としてポリカルボン酸塩を固形分に対する重量比率で 0.4% 添加した。

その後 $0.73\mu\text{m}$ の微粉碎粉の場合と同様な方法で成形体を作製した。この成形体を $1180\sim 1230^\circ\text{C}$ の温度範囲で2時間焼結し、焼結体とした。また同様な方法で $x=y=0$ なる組成を有する試料を比較材(従来材)として作製した。この焼結体を約 $10\times 10\times 20\text{mm}$ の形状に加工し、B-Hトレーサーにより磁気特性を評価した。結果を図7に示す。

図7より、 $0.73\mu\text{m}$ と $0.43\mu\text{m}$ のいずれにおいても、LaおよびCo置換材の磁気特性における優位性は明らかである。特に iH_c における向上が顕著である。さらに、 $0.43\mu\text{m}$ レベルまで微粒化し、混練処理を行った材料は約 150G の B_r 向上が認められ、本発明による製造方法の有効性が明らかである。

微粉碎粉の平均粒径が磁気特性におよぼす影響をさらに詳細に調べた結果、 $0.9\mu\text{m}$ を越えると上記製造方法の有効性が顕著でなくなり、 $0.4\mu\text{m}$ 未満では焼結時の異常な結晶粒成長により逆に磁気特性が劣化することがわかった。従って、微粉碎後の平均粉末粒径の望ましい範囲は $0.9\mu\text{m}$ 以下、 $0.4\mu\text{m}$ 以上で

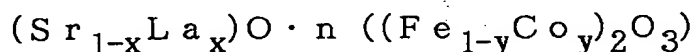
ある。

また、混練時に添加する分散剤量が磁気特性におよぼす影響を更に詳細に調べた結果、固形分に対し重量比率で0.2%未満では添加効果が顕著でなく、2%を越えると焼結時の有機物分解により逆に磁気特性が劣化することがわかった。従って分散剤添加量の望ましい範囲は0.2%以上、2%以下である。

【0029】

(実施例17)

SrCO_3 、 Fe_2O_3 、 La_2O_3 を化学式 $\text{SrO} \cdot n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ において、 $n = 5.95$ になるよう配合し、湿式にて混合した後、 1200°C で2時間、大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉碎粉とした。その後、アトライターにより湿式粉碎を行い、平均粒径が $0.80\mu\text{m}$ の微粉碎粉を含むスラリーを得た。この際、重量百分比率で粗粉碎粉に対し La_2O_3 を0~5.0%および CoO を0~2.3%粉碎初期に添加した。また重量百分比率で比較材として Cr_2O_3 を1.3%粉碎初期に添加したスラリーを作製した。いずれの場合にも焼結助剤として、 SrCO_3 と SiO_2 と CaCO_3 とを粗粉碎粉に対する重量比でそれぞれ0.50%、0.30%、0.80%(CaO 換算で0.45%)粉碎初期に添加した。重量百分比率で La_2O_3 を2.50%、および CoO を1.15%添加した場合の最終組成物の組成は、近似的に下記の式において、原子比率で $x = 0.15$ 、 $x = 2ny$ 、 $n = 5.85$ の場合に相当する。



$0.80\mu\text{m}$ の微粉碎粉を含むスラリーはそのまま10kOeの磁場中で湿式成形を行い、成形体とした。この成形体を $1180 \sim 1230^\circ\text{C}$ の温度範囲で2時間焼結し、焼結体とした。この焼結体を約 $10 \times 10 \times 20\text{mm}$ の形状に加工し、B-Hトレーサーにより磁気特性を評価した。結果を図8に示す。

図8において、重量百分比率で La_2O_3 を2.50%および CoO を1.15%添加した場合(▽)には、無添加の場合(○)に比して特に iH_c が格段に改善されることがわかる。また iH_c を増加させるために通常添加する Cr_2O_3 添加の場合(×)に比べ高 iH_c 領域における B_r の減少が著しく少ないことがわかる。更に、 CoO の単独添加(△, □)あるいは、電荷補償のバランスがくずれ

た場合（◇）では、有用な磁気特性が得られないことが確認された。

本実施例より、 $R = La$ 、 $M = Co$ の場合における本発明の効果が明らかであるとともに、 R および M 元素を近似的に目的の組成物になるよう微粉碎時に添加しても得られる効果は、 R および M 元素を仮焼時に目的の組成物になるように添加したものとほぼ同様であることが確認された。

【0030】

（実施例18）

La_2O_3 および Co_3O_4 を仮焼前の混合段階で添加して作製した実施例13の本発明のフェライト磁石（ $x = 0.20$ ）から切り出したものを薄膜状にし、透過型電子顕微鏡（TEM）観察用の試料とした。この試料の任意部分の視野をTEMにより撮影した写真の一例を図9に示す。また、図9に対応した模式図を図10に示す。また、図10に示す位置A（マグネトプランバイト型フェライト結晶粒内）、位置B（結晶粒界）におけるTEM分析の結果を表5に示す。更に、この試料においてTEMによる分析位置を変えた以外は表5の場合と同様にして行ったTEM分析の結果を表6に示す。

表5より、 La はマグネトプランバイト型フェライト結晶粒内にも十分固溶しているが、粒界により多く偏在する傾向が認められた。本TEM分析では Co の検出が測定上の問題により困難であったが、併行して行った走査型電子顕微鏡による分析結果から、 Co 元素（ M 元素）がマグネトプランバイト型フェライト結晶粒内にも十分固溶しているが粒界により多く偏在する傾向が認められた。しかし、この試料の他の位置における分析結果（表6等）から La および Co 元素（ M 元素）が粒内により多く存在する場合が認められた。更に、この試料の任意の粒界および粒内位置のそれぞれ合計20位置を各々TEM等により分析したところ、 La および／または Co 元素（ M 元素）が粒界よりもマグネトプランバイト型フェライト結晶粒内に多く偏在する場合が全分析位置の半数を超えていた。このことは前記試料が La_2O_3 および Co_3O_4 を仮焼前の混合段階で添加して作製した本発明のフェライト磁石であることと密接に関連していることは明らかである。

【0031】

【表 5】

(wt %)

	S i	C a	F e	S r	L a
位置 A (粒内)	2. 2	—	86. 5	8. 4	2. 9
位置 B (粒界)	17. 5	14. 0	28. 9	33. 4	6. 2

【0032】

【表 6】

(wt %)

	S i	C a	F e	S r	L a
他位置 (粒内)	2. 1	—	86. 6	8. 2	3. 1
他位置 (粒界)	15. 4	13. 6	29. 2	41. 5	0. 3

【0033】

(実施例 19)

La₂O₃およびCoOを微粉碎段階で添加して作製した実施例 17 の本発明のフェライト磁石から適当なサイズに切り出したものを走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察用の試料とした。この試料の任意のマグネトプランバイト型フェライト結晶粒内、および結晶粒界における任意の各 2 位置における SEM 分析の結果を表 7 に示す。

表 7 より、La (R 元素) および Co (M 元素) はマグネトプランバイト型フェライト結晶粒内にも十分固溶しているが、粒界にも多く存在することがわかる。更に、この試料の任意の粒界および粒内のそれぞれ 20 位置を SEM 等により分析したところ、La (R 元素) および/または Co (M 元素) がマグネトプランバイト型フェライト結晶粒内よりも粒界により多く偏在する場合が全分析値の半数を超えていた。このことは前記試料が La₂O₃およびCoOを仮焼後の微粉碎段階で添加して作製した本発明のフェライト磁石であることと密接に関連していることは明らかである。

【0034】

【表 7】

(wt %)

	S i	C a	F e	S r	L a	C o
粒内位置(1)	1. 9	—	85. 9	8. 3	2. 8	1. 1
粒内位置(2)	2. 2	—	85. 5	8. 3	2. 7	1. 3
粒界位置(1)	15. 7	12. 5	25. 9	29. 9	15. 8	0. 2
粒界位置(2)	16. 6	13. 3	27. 4	31. 5	0. 4	10. 8

【0035】

実施例 18、19では $R = La$ 、 $M = Co$ の場合を記載したが、上記実施例に記載の他の R 元素と M 元素とを組み合わせ形成された本発明のフェライト磁石においても、実施例 18、19の場合と同様のミクロ組織を持つ場合に従来に比べて高い Br または高い Br と iHc とを具備することができる。

【0036】

上記各実施例では Sr 系フェライトにおいて(R 、 M)置換した場合を記載したが、 Ba 系フェライトまたは(Sr 、 Ba)系フェライトにおいて(R 、 M)置換した場合にも従来に比べて高い Br または高い Br と IHc とを有した実質的にマグネトプランバイト構造のフェライト磁石が得られる。

また、本発明のフェライト磁石には SiO_2 、 CaO 以外に B_2O_3 、 Bi 化合物等のマグネトプランバイト型結晶構造のフェライト磁石の磁気特性向上に有用な公知の化合物、不可避不純物を含有することが許容される。

【0037】

【発明の効果】

以上に記述の如く、本発明によれば、実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有したフェライト磁石でありながら、従来に比べて Br または Br と保磁力とを大きく向上できるという特長を有しており、コストパフォーマンスに優れた新しいフェライト磁石として広範囲な磁石応用品分野の発展に多大に貢献し得るものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明のフェライト磁石の磁気特性の一例を示す図である。

【図2】

本発明のフェライト磁石の磁気特性の他の例を示す図である。

【図 3】

本発明のフェライト磁石の磁気特性の更に他の例を示す図である。

【図 4】

本発明における x と σ_s 、 H_c との相関の一例を示す図である。

【図 5】

本発明のフェライト磁石の磁気特性の更に他の例を示す図である。

【図 6】

本発明のフェライト磁石における SiO_2 、 CaO 添加量と磁気特性との相関の一例を示す図である。

【図 7】

本発明の製造方法の有効性の一例を示す図である。

【図 8】

本発明のフェライト磁石の磁気特性の更に他の例を示す図である。

【図 9】

本発明のフェライト磁石の焼結体組織を透過型電子顕微鏡で撮影した写真の一例を示す図である。

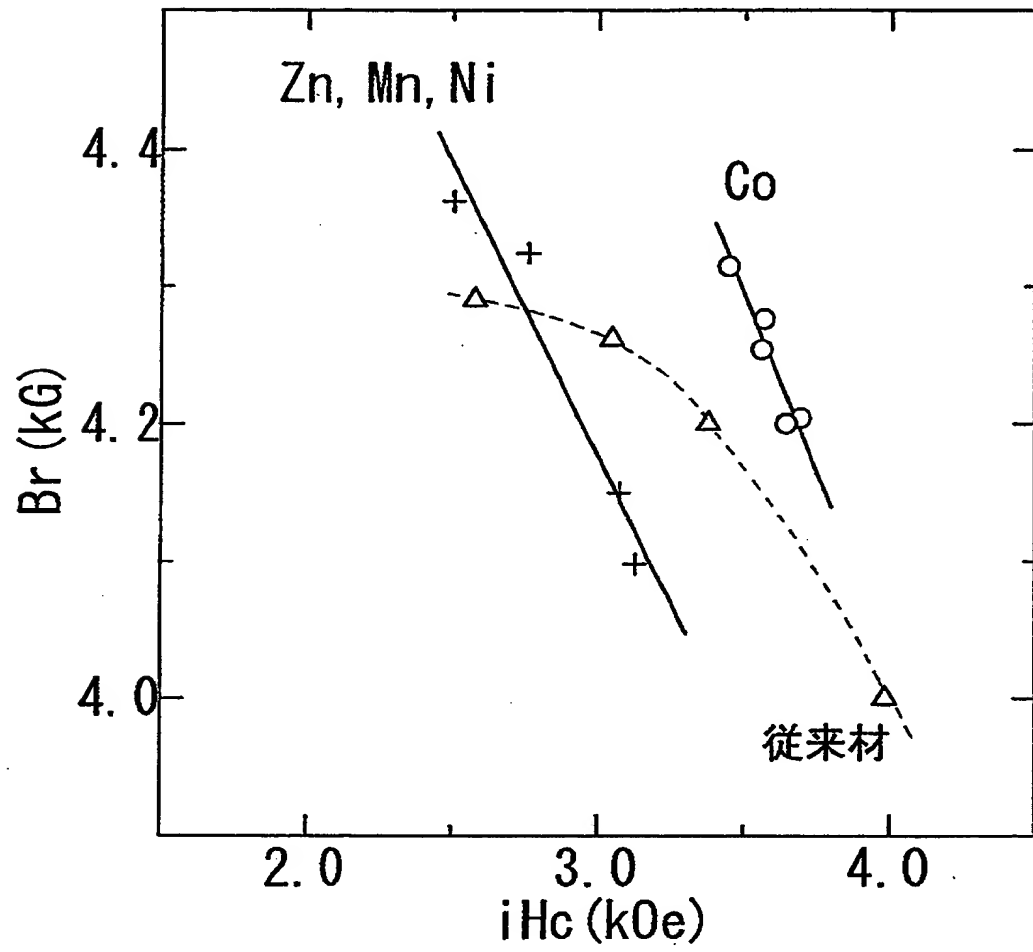
【図 10】

図 9 に対応した模式図である。

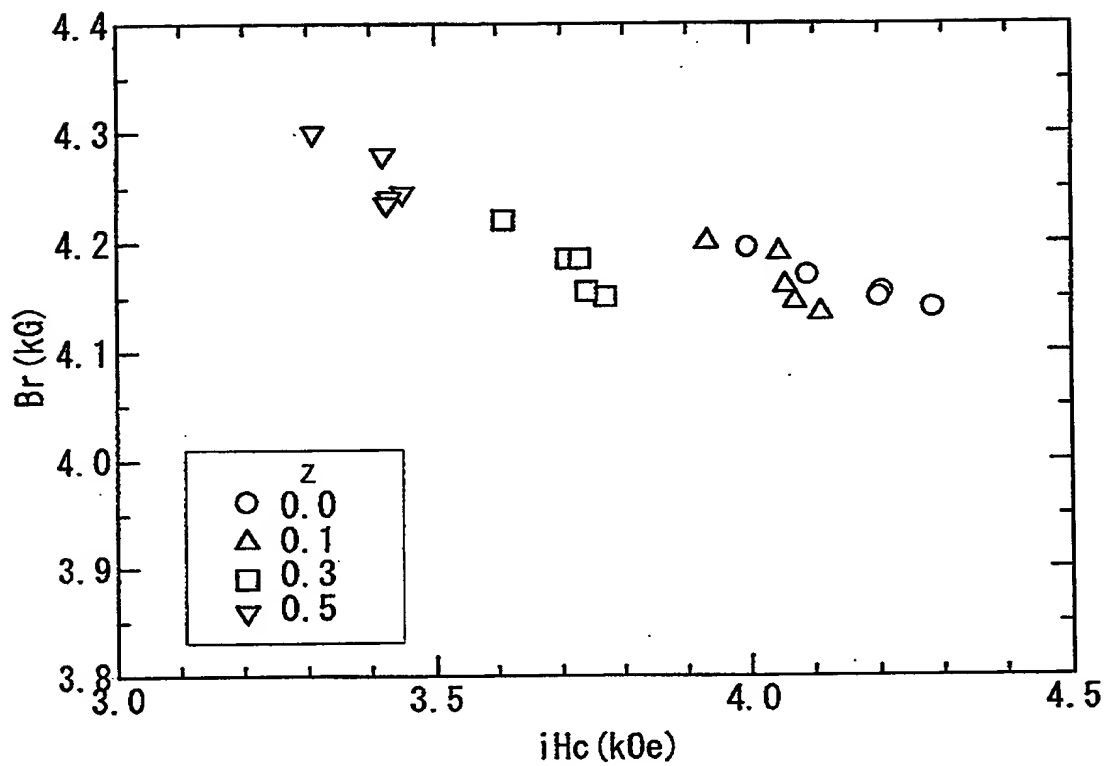
【書類名】

図面

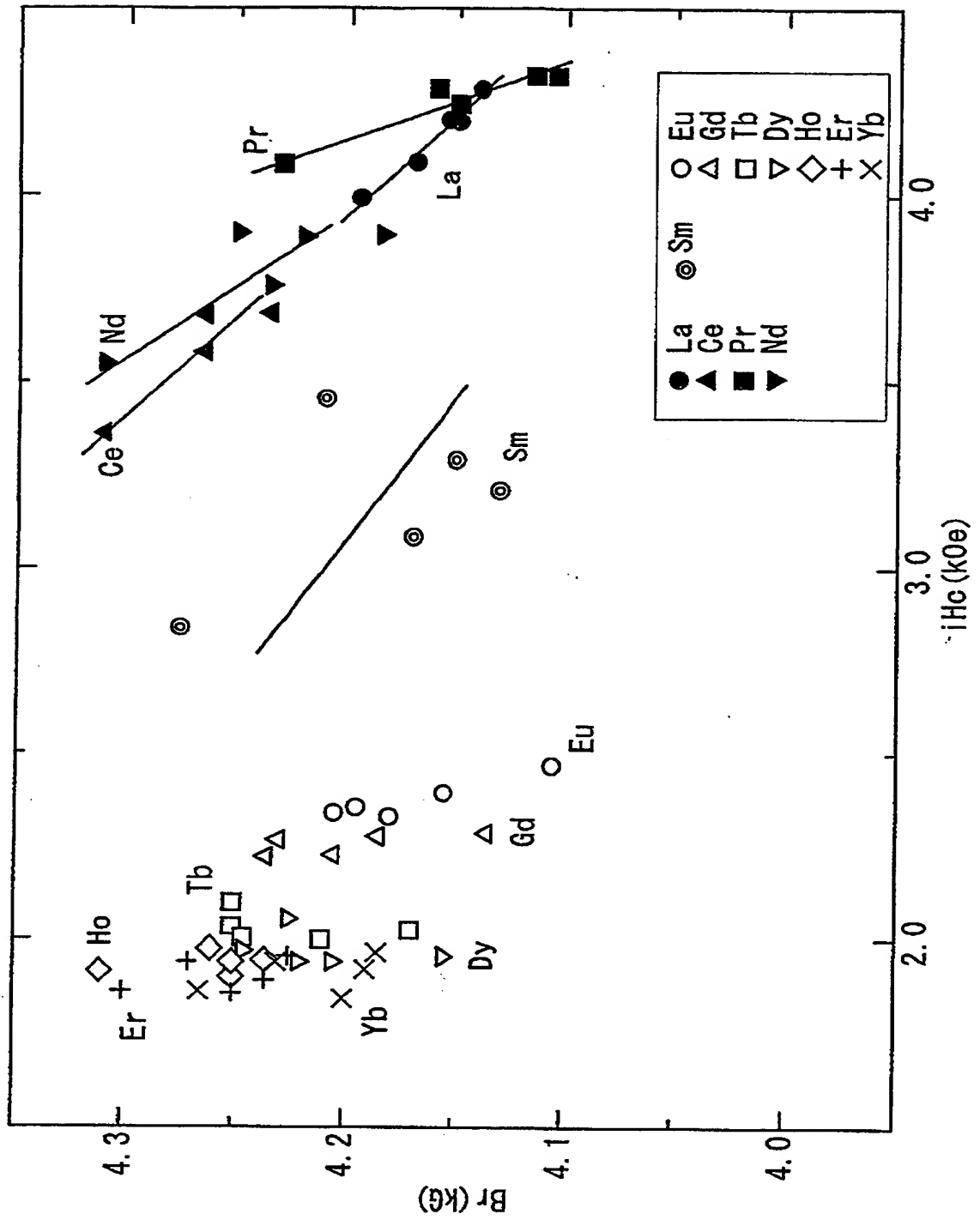
【図 1】



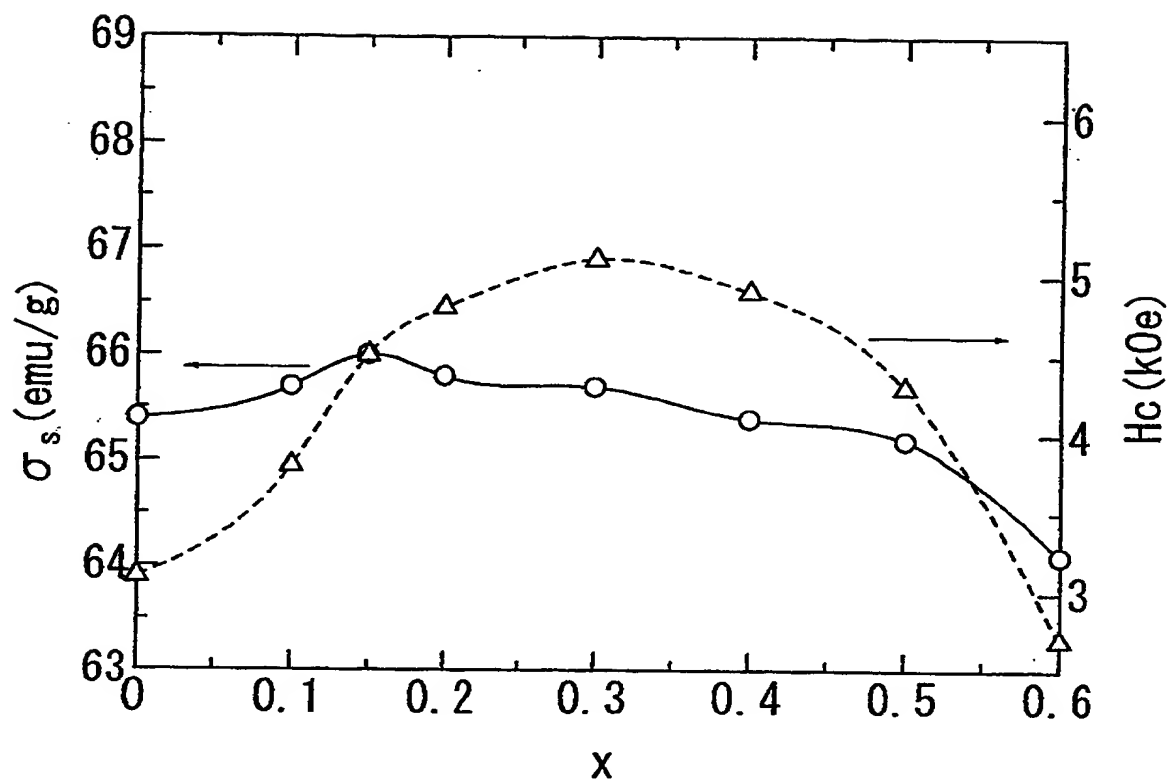
【図 2】



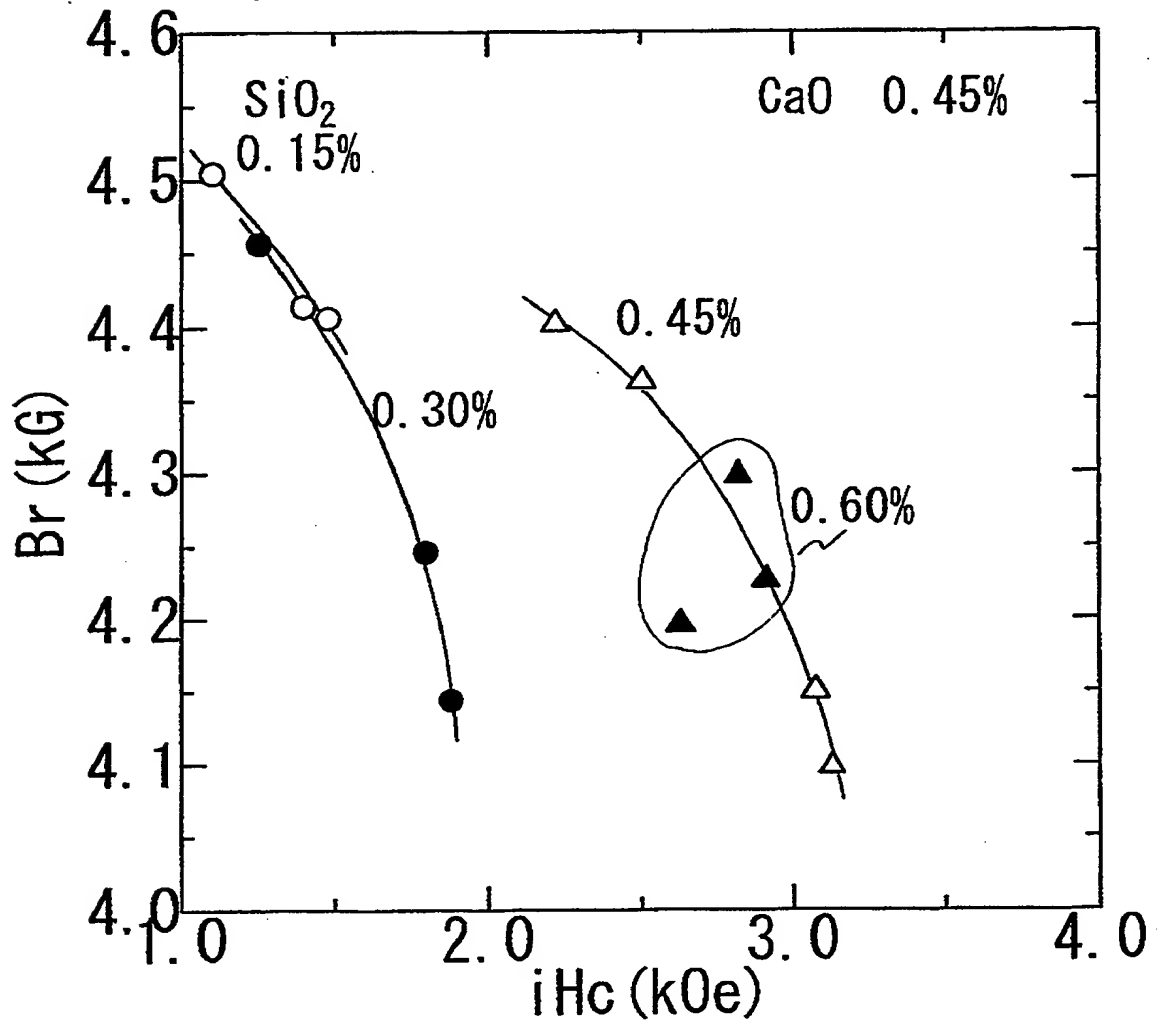
【图3】



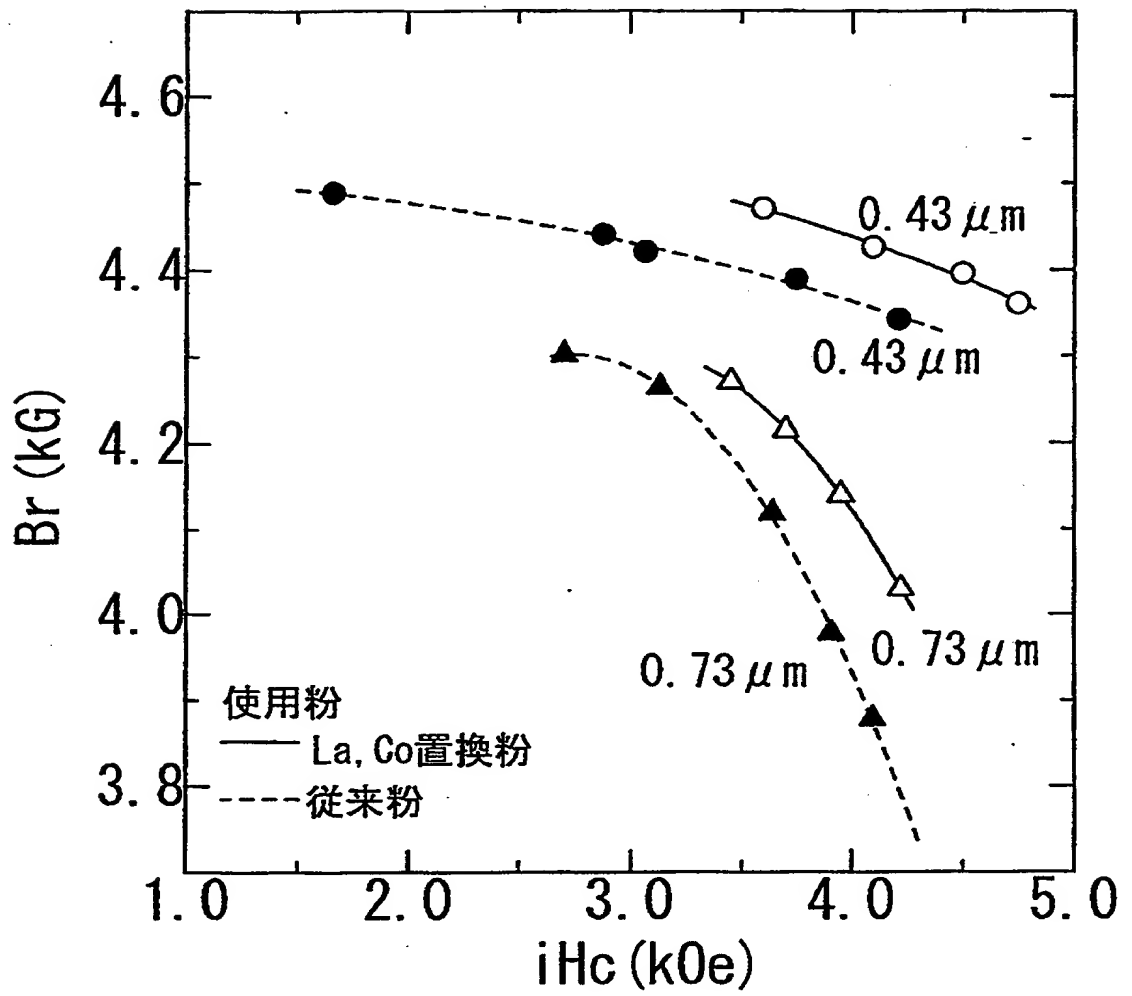
【図 4】



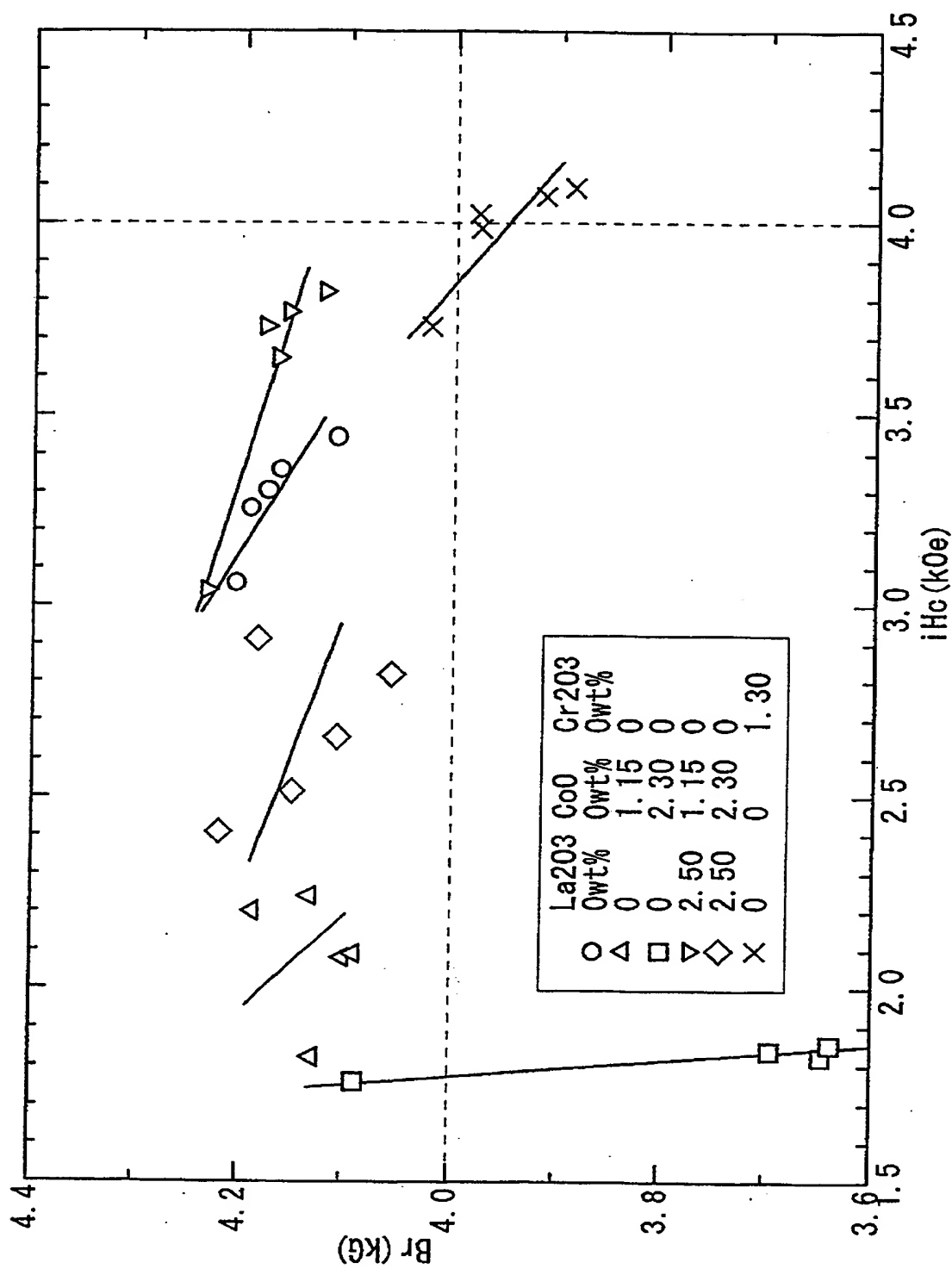
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【図9】

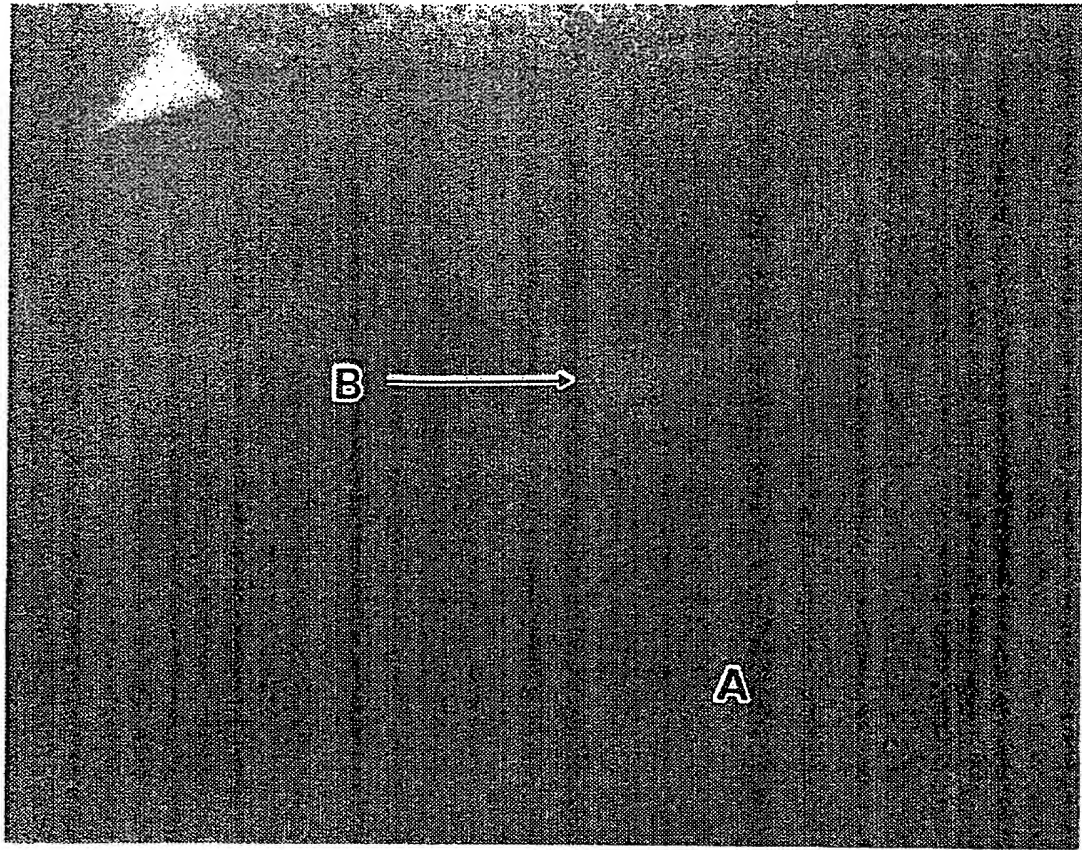
図面代用写真



┌──────────┐
100 nm

【図10】

図面代用写真



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来に比べて高いBrまたは高いBrとiHcとを具備したマグネトプランバイト型結晶構造のフェライト磁石およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 原子比率で $(A_{1-x}R_x)O \cdot n ((Fe_{1-y}M_y)_2O_3)$
(ここでAはSr、Baのうちの少なくとも1種以上、RはYを含む希土類元素のうちの少なくとも1種以上であるとともにLaを必ず含む、MはMn、Co、Niのうちの少なくとも1種以上)、

$$0.01 \leq x \leq 0.4$$

$$(x/(2.6n)) \leq y \leq (x/(1.6n))$$

$$5 \leq n \leq 6$$

なる基本組成を有し、かつ実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有したことを特徴とするフェライト磁石。

【選択図】 図1

【書類名】	職権訂正データ
【訂正書類】	特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】	申請人
【識別番号】	000005083
【住所又は居所】	東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
【氏名又は名称】	日立金属株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005083]

1. 変更年月日 1990年 8月10日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

氏 名 日立金属株式会社